

# 多孔硅吸附染料分子的荧光增强效应

李永放<sup>1)</sup> 魏 昂<sup>1)</sup> 余明斌<sup>2)</sup> 王 燕<sup>2)</sup>

1), 陕西师范大学物理系, 西安 710062

2), 西安理工大学理学院, 西安 710048

**摘 要** 报道了利用多孔硅独特的表面特性, 吸附染料分子后, 使得染料的荧光得到很大的增强, 并观察到了这种吸附过程中彼此间的能量转移过程。对染料的荧光增强机理及实验结果进行了讨论。

**关键词** 多孔硅, 吸附染料分子, 荧光增强效应, 能量转移。

近年来对多孔硅的大量研究表明, 多孔硅除具有很强的光致发光特性外, 由于其独特的表面结构, 还表现出非常灵敏的表面光学特性。Lauerhass<sup>[1, 2]</sup>等人研究了各种有机溶液分子吸附到多孔硅表面后, 导致多孔硅荧光衰减的过程。Canham<sup>[3]</sup>利用各种状态的多孔硅为载体, 研究了多种染料分子吸附其上的发光特性。这些实验结果表明以多孔硅为吸附介质, 吸附各种分子后表现出了具有很强的光学敏感性。

本文报道了利用多孔硅表面所具有的非常高的空隙率, 吸附染料分子后的荧光光谱变化特性。吸附的染料分子包括 2, 2' 菁染料和所形成的 J 聚集体以及荧光素钠分子。实验发现, 这种吸附过程不仅使得多孔硅自身荧光有很大的衰减, 并观察到了 2, 2' 菁染料 J 聚集体和荧光素钠分子的荧光有明显的增强效应以及多孔硅与染料分子间的能量转移过程。

## 1 实验与结果

多孔硅样品是采用常规方法制备的。衬底为双面抛光的(100) p 型单晶硅, 电阻率为  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ , 氢氟酸和无水乙醇的体积比为 1:1, 多孔硅样品 T、T' 的阳极氧化电流密度分别为  $20 \text{ mA/cm}^2$ 、 $10 \text{ mA/cm}^2$ , 制备时间为 10 min。

2, 2' 菁染料是一种光谱增感染料, 分子为  $\pi$  电子丰富的扁平分子结构, 呈阳性离子型。如图 1(a) 所示。当外加无机盐反离子( $\Gamma^-$ ) 到染料的水溶液中, 增加了溶液中介质的有效介电常数, 削弱了平面型 2, 2' 菁染料阳离子间的互斥作用, 以致数个染料分子沿着某个方向相互平行堆叠成柱体, 形成 J 聚集体。而无机盐反离子并未加入染料离子自身的堆叠体内, 而是以电关系束缚于其外。当吸附到金属等表面时, 更有利于聚集体的形成<sup>[4]</sup>。

荧光素钠是离子型具有平面结构的有机染料分子。具有极强的荧光效率。其分子结构如

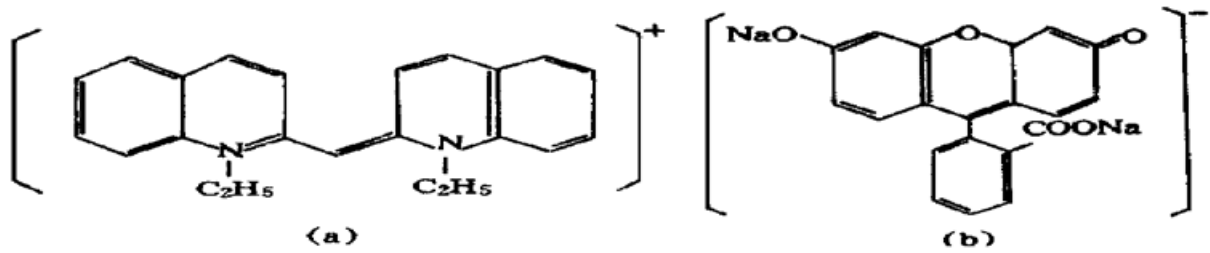


Fig. 1 (a) 2,2'-cyanine monomer molecule structure, (b) Fluorescein sodium molecule structure

图 1(b) 所示。

实验中, 将多孔硅置于玻璃样品盒的前表面附近, 以减少多孔硅的发光受到染料分子的吸收。以  $Ar^+$  激光器的 488 nm 为激发光, 光强约为 60 mW, 未经聚焦直接照射到样品表面。信号光经聚焦、滤光后, 进入单色仪分光, 光电倍增管接收, X-Y 记录仪记录。

### 1.1 多孔硅吸附 2,2'-菁染料及其 J 聚集体的荧光特性

实验中首先测出多孔硅样品在空盒中的荧光光谱, 其光谱宽度为 550~830 nm, 谱线具有很好的对称性, 峰值位于 670 nm, 如图 2 中谱线 a 所示。这时在样品盒中加入浓度为  $2.5 \times 10^{-4}$  mol 的 0.4 ml 2,2'-菁染料, 为保证染料分子充分吸附到多孔硅表面, 静置 1 小时后, 测得荧光光谱如图 2 中谱线 b 所示, 显然, 光谱强度有较大幅度下降, 但谱线的范围, 半高宽度没有变化, 光谱峰值向短波略有移动。当再滴入 0.04 ml 浓度为 0.1 mol 的 KI 溶液后, 这时在染料中形成 J 聚集体, 静置 1 小时后, 测得荧光光谱如图 2 中谱线 c 所示, 其强度略有下降, 且十分明显地在 582 nm 处出现一荧光峰。当进一步加入 0.04 ml 浓度为 0.1 mol 的 KI 溶液后, 测得荧光光谱几乎没有变化。

以相同的实验条件, 测量了毛玻璃吸附 2,2'-菁染料及其聚集的荧光光谱。很显然, 2,2'-菁染料聚集体的荧光强度远大于单体分子的荧光强度, 如图 2 中谱线 d 和 e 所示。谱线峰值位于 575 nm, 尽管峰值位置略有差异, 但这一结果也说明 582 nm 荧光峰的产生是与 2,2'-菁染料 J 聚集体有关。

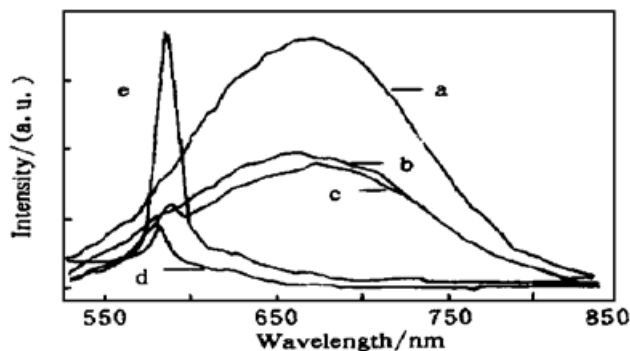


Fig. 2 Fluorescence spectra of porous silicon sample I absorbing 2,2'-cyanine monomer molecules and its J aggregated molecules. a: porous silicon sample I, b: absorbing 2,2'-cyanine monomer molecules, c: absorbing 2,2'-cyanine J aggregated molecules. d: rough glass absorbing 2,2'-cyanine monomer molecules, e: rough glass absorbing 2,2'-cyanine J aggregated molecules

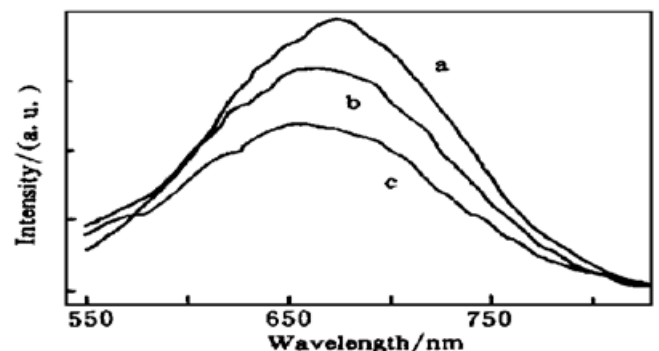


Fig. 3 Fluorescence spectra of porous silicon sample II absorbing 2,2'-cyanine monomer molecules and its J aggregated molecules. a: porous silicon sample II b: absorbing 2,2'-cyanine monomer molecules, c: absorbing 2,2'-cyanine J aggregated molecules

图 3 为多孔硅样品 1 以同样的实验方法测得其吸附菁染料和 J 聚集体后的荧光光谱。由于这一多孔硅样品在制备时与样品 2 相比, 其阳极氧化电流密度小于样品 2, 这样导致多孔硅表面的粗糙度要小些, 因此其吸附能力随之下降, 从图中可以看到, 在 582 nm 处没有荧光峰出现, 同时, 其荧光强度的变化表现出与图 1 不同的实验结果。多孔硅样品 1 的荧光光谱峰位于 670 nm, 吸附 2, 2' 菁染料和 J 聚集体后的荧光光谱的峰位于 660 nm, 显然, 向短波有明显的移动。

## 1.2 多孔硅吸附荧光素钠分子

实验结果如图 4 所示。多孔硅样品 1 吸附浓度为  $4.8 \times 10^{-8}$  mol 的荧光素钠分子后, 荧光光谱的强度有明显的下降, 但谱线的位置、半高宽没有变化, 只是在 527 nm 处略有凸起。图 4 中谱线 c 为荧光素钠分子浓度提高至  $4.8 \times 10^{-7}$  mol, 浸泡时间为 35 min 后测得的荧光光谱。从所测光谱可以看到, 在 527 nm 处产生一个非常强的荧光峰。而多孔硅并没有由于染料浓度增加一个数量级而导致其荧光有较大幅度的下降。若进一步提高荧光素钠浓度至  $4.8 \times 10^{-6}$  mol 时, 527 nm 峰达到饱和, 且几乎将 670 nm 峰掩盖, 如图 4 中谱线 d 所示。取出多孔硅, 仍以 488 nm 激光以相同强度激发  $4.8 \times 10^{-7}$  mol 纯荧光素钠, 其荧光在 527 nm 处只有很弱的峰出现, 如图 4 中谱线 e 所示。这一结果表明 527 nm 荧光峰确为荧光素钠分子所产生。

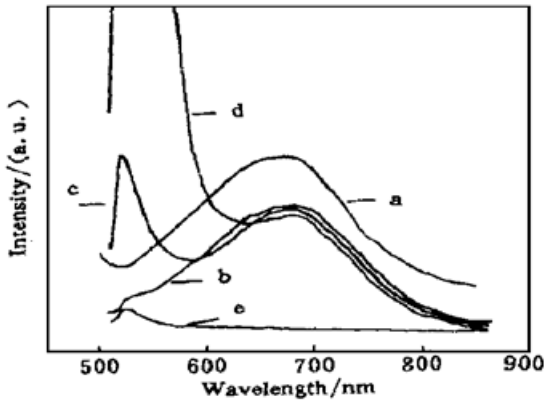


Fig. 4 Fluorescence spectra of porous silicon absorbing fluorescein sodium. a: porous silicon sample I, b: absorbing dye molecules of  $4.8 \times 10^{-8}$  mol, c: absorbing dye molecules of  $4.8 \times 10^{-7}$  mol, d: absorbing dye molecules of  $4.8 \times 10^{-6}$  mol, e: fluorescence spectrum of fluorescein-sodium ( $4.8 \times 10^{-7}$  mol)

多孔硅经去离子水长时间浸泡, 清洗凉干后, 其荧光光谱又恢复到最初状态。这表明了多孔硅的结构没有受到染料溶液的破坏, 具有可重复性。

多孔硅经去离子水长时间浸泡, 清洗凉干后, 其荧光光谱又恢复到最初状态。这表明了多孔硅的结构没有受到染料溶液的破坏, 具有可重复性。

## 2 讨 论

### 2.1 多孔硅荧光淬灭效应的产生

从图 2a、b 和图 4a、b 光谱的变化中可以看到, 当多孔硅吸附染料分子后, 荧光强度有很大幅度的下降, 表明了这种吸附过程直接影响了多孔硅的发光。人们知道, 多孔硅的发光机理, 不但与量子限制效应有关, 而且多孔硅表面态的影响也是不可忽视的<sup>[5]</sup>。

表面态即利用局部电子能级来描述表面, 这种表面态是与晶体表面的“悬空键”、表面阳离子、以及不均匀表面的各种缺陷相联系的。量子力学表明, 只要周期性遭到破坏, 表面就会出现局部能级——表面态。表面态的存在, 可直接俘获电子和空穴, 并可诱导出体内的正电荷, 表明表面态可对半导体平衡性产生影响。表面态一方面建立复合中心和产生带电载流子, 另一方面可以在界面边缘的电荷转移过程中起中间能级作用。因此与非平衡电子和空穴有关的过程, 特别是发光过程, 总是依赖着表面态。正是基于这种表面态的作用, 使得光激发的电子由表面态返回到价带中的空态中, 而形成一种能量的循环过程。在这种复合过程中, 费米能级  $E_F$  与表面态能级  $E_T$  之间的关系起着主要作用<sup>[6]</sup>。

当多孔硅吸附一些离子型分子后在表面形成双电层, 正是这种局域电场的作用, 直接影

响了多孔硅表面态与费米能级之间原有的关系。因而一方面造成了原来复合中心的复合效率下降, 另一方面导致了载流子以新的形式流动, 而形成一种无辐射通道, 从这两方面来讲, 均对多孔硅的发光产生影响。

Lauerhass<sup>[1, 2]</sup>等人通过对各种有机溶液吸附到多孔硅表面后的研究指出, 多孔硅荧光淬灭效应的产生是与所吸附的离子型溶液具有较大偶极矩有关, 多孔硅荧光强度依赖其表面和物理吸附分子的相互作用。正是这种相互作用产生了无辐射通道, 从而使得多孔硅的一部分能量转移到所吸附的染料分子中, 以无辐射形式损耗, 导致了多孔硅荧光淬灭效应的产生。

## 2.2 染料分子的荧光增强效应产生

由于 2, 2'-萘染料分子和荧光素钠分子均为平面型  $\pi$  电子丰富的有机分子, 在 2, 2'-萘染料水溶液中, 加入无机盐反离子, 或吸附到刚性表面时, 形成 J 聚集体, 根据有机化学理论<sup>[7]</sup>, 荧光通常是发生在具有刚性结构和平面结构的  $\pi$  电子共轭体系的分子中, 随着  $\pi$  电子共轭度的增大, 荧光产率也将增大。荧光素钠 2, 2'-萘染料及所形成的 J 聚集体, 恰好满足此条件。因此由于吸附作用及聚集体的形成, 大大增加了其分子的平面度及刚性化, 而有利于荧光的产生。同时, 由于一部分分子被吸附, 从而减少了处于自由状态的分子浓度, 使得处于自由状态的分子与分子间, 分子与表面间的碰撞减少。这有利于荧光的产生和多孔硅荧光淬灭过程的减弱。2, 2'-萘染料及所形成的 J 聚集体吸附到毛玻璃上的荧光光谱结果也说明了这种荧光增强的机理。两种不同的吸附基底, 产生同样的荧光增强效应。而多孔硅样品 T, 由于表面粗糙度较低, 吸附能力差, 没有表现出萘染料 J 聚集体的荧光增强效应。

## 2.3 能量转移效应

从图 2 中可以看到, 多孔硅吸附 2, 2'-萘染料分子后, 荧光强度都有较大幅度的下降。当加入 KI 形成 J 聚集体后, 多孔硅样品 T 吸附 J 聚集体, 产生荧光增强效应, 其荧光淬灭效应不明显。而图 3 中的光谱表明, 多孔硅样品 T 吸附 2, 2'-萘染料和萘染料 J 聚集体时, 多孔硅荧光强度均有所下降, 但没有产生荧光增强效应。这时多孔硅荧光强度的变化规律与图 2 结果相比有着明显的差异。比较两种情况可以看到, 产生荧光增强效应后, 多孔硅荧光强度下降幅度要小于没有产生荧光增强效应的结果。

由于 2, 2'-萘染料所形成的 J 聚集体和荧光素钠的荧光光子能量较多孔硅的荧光光子能量高, 因此可能有一部分能量转移到多孔硅上, 使得多孔硅的荧光没有较大幅度的衰减。图 5 表明了多孔硅吸附不同浓度荧光素钠分子后, 其荧光峰值强度的变化情况。随着吸附染料的荧光增强, 使得多孔硅的荧光强度下降很小。这表明了多孔硅与染料之间的能量转移过程的存在。

当多孔硅吸附染料分子后, 这种吸附过程一方面使得多孔硅表面态受到影响, 而产生了无辐射通道, 导致了荧光淬灭。另一方面, 随着染料分子在光的激发下产生荧光, 其激发态光子能量大于多孔硅导带能量。这样处于激发态的染料分子的电子可以转移到多孔硅导带,

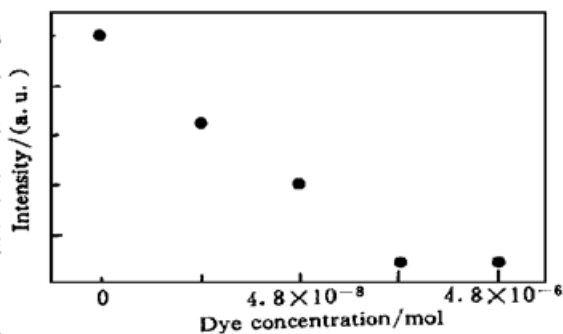


Fig. 5 The value of concentration peak varying with porous silicon absorbing dye molecules with different concentration

而实现了能量之间的转移过程, 在这种过程中, 存在有两种转移通道<sup>[6]</sup>:

1) 直接把电子注入导带; 2) 先将激发能量转移到表面态后, 由表面态向多孔硅注入电子。

**结束语** 证实了多孔硅表面具有良好的光学敏感性。正是由于多孔硅这种特殊的表面结构, 起到了一种载体的作用, 使得吸附其上的染料分子状态发生变化, 产生很强的荧光增强作用。这种吸附过程对多孔硅和所吸附染料的特性都产生了很大的影响, 彼此之间存在着能量转移效应。

### 参 考 文 献

- [1] Lauerhaas J M, Sailor M J. Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon. *Science*, 1993, **261**(5128): 1567~ 1568
- [2] Lauerhaas J M, Credo G M, Heinrich J L *et al.*. Reversible luminescence quenching of porous Si by solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(5): 1911~ 1912
- [3] Canham L T, Laser dye impregnation of oxidized porous silicon on silicon of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(3): 337~ 339
- [4] 周金渭, 申洁如. 溶液中一种离子菁 J 聚焦体对相反电荷离子菁聚集体形成的效应. *科学通报*, 1990, **35**(24): 1869~ 1871
- [5] 秦国刚, 贾勇强. 多孔硅发射可见光的新物理模型. *半导体学报*, 1993, **14**(10): 648~ 651
- [6] Morrison S R, 吴辉煌译. 半导体与金属氧化膜的电化学, 北京: 科学出版社, 1988. 51~ 79
- [7] 陈国珍, 黄贤智, 郑朱梓. 荧光分析法, 北京: 科学出版社, 1990. 39, 141

## Fluorescence Enhanced Effect of Porous Silicon Absorbing Dye Molecules

Li Yongfang    Wei Ang    Yu Mingbin\*    Wang Yian\*  
 [ Department of Physics, Shanxi Normal University, Xi'an 710062  
 \* School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048 ]

(Received 8 December 1997)

**Abstract** Porous silicon was employed as absorbing medium because of its large surface areas. When 2, 2' cyanine monomer molecules and its J aggregated molecules or fluorescein-sodium were absorbed to porous silicon, their fluorescence were enhanced greatly. The energy transfer effects were observed between porous silicon and dye molecule. The fluorescence enhanced mechanism and energy transferring effect were discussed and analyzed in detail.

**Key words** porous silicon, absorbing dye molecule, fluorescence enhanced effects, energy transfer effect.